

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005年9月29日 (29.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/090487 A1(51) 国際特許分類⁷:
3/10, C09D 11/02, 4/02, 7/12

C09C 1/62.

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2005/001743

(22) 国際出願日: 2005年2月7日 (07.02.2005)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2004-086345 2004年3月24日 (24.03.2004) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東洋アルミニウム株式会社 (TOYO ALUMINIUM KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 池谷 昭彦 (IKEYA, Akihiko) [JP/JP]; 〒5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号 東洋アルミニウム株式会社内 Osaka (JP). 井上 義一 (INOUE, Yosikazu) [JP/JP]; 〒5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号 東洋アルミニウム株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 深見 久郎, 外 (FUKAMI, Hisao et al.); 〒5300054 大阪府大阪市北区南森町2丁目1番29号 三井住友銀行南森町ビル 深見特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドノート」を参照。

(54) Title: METALLIC PIGMENT COMPOSITION, AND UV-METALLIC INK COMPOSITION OR UV-METALLIC COATING COMPOSITION USING THE SAME

(54) 発明の名称: メタリック顔料組成物ならびにこれを用いたUVメタリックインク組成物またはUVメタリック塗料組成物

(57) Abstract: A metallic pigment composition which comprises a metal flake and nitrocellulose, wherein said nitrocellulose is contained in the range of 0.1 to 12 parts by mass relative to 100 parts by mass of said metal flake; and a UV metallic ink composition or a UV metallic coating composition using the metallic pigment composition. The surface of said metal flake is preferably coated with a phosphorous compound. The above metallic pigment composition can prevent the gelation of a UV metallic ink or a UV metallic coating using an ultraviolet-curable resin and can impart good metallic feeling and good stability for a long period of time to the ink or coating.

(57) 要約: 紫外線硬化型の樹脂を用いたUVメタリックインクやUVメタリック塗料のゲル化を防止し、良好なメタリック感および経時安定性を付与することが可能なメタリック顔料組成物、ならびにこれを用いたUVメタリックインク組成物またはUVメタリック塗料組成物を提供する。金属フレークとニトロセルロースとを必須の成分として含有し、該ニトロセルロースは該金属フレーク100質量部に対して0.1~12質量部の範囲内で含有されるメタリック顔料組成物、ならびにこれを用いたUVメタリックインクまたはUVメタリック塗料に関する。該金属フレークの表面はりん化合物で表面被覆されていることが好ましい。

WO 2005/090487 A1

明細書

メタリック顔料組成物ならびにこれを用いたUVメタリックインク組成物またはUVメタリック塗料組成物

技術分野

[0001] 本発明は、特に紫外線硬化型の樹脂を用いたUVメタリックインクやUVメタリック塗料に適用されることによって、該UVメタリックインクや該UVメタリック塗料の経時安定性を向上させ、かつ良好なメタリック感を得ることが可能なメタリック顔料組成物、ならびにこれを用いたUVメタリックインク組成物またはUVメタリック塗料組成物に関する。

背景技術

[0002] アルミニウム、銅およびそれらの合金のフレーク顔料を含んだいわゆるメタリックインク、メタリック塗料においてはバインダーとして種々の樹脂が用いられているが、近年、高速硬化性、低公害性、省エネルギー性で有利な紫外線硬化型樹脂を使用したいわゆるUVメタリックインクやUVメタリック塗料が検討されている。しかしUVメタリックインクやUVメタリック塗料においてはフレーク顔料である金属が紫外線硬化型樹脂中に存在するモノマーまたはオリゴマーの重合開始を促進させるため、インクや塗料の保存中に短期間でゲル化するという問題があった。さらにこれらのインク、塗料を用いて印刷、塗装されたものは時間経過とともに生じる金属フレークの酸化によりインク膜や塗膜の金属光沢が失われる傾向があった。

[0003] これらの問題を解決すべく、特許文献1には金属粉を配合した活性エネルギー線硬化型インクに、さらに低重合度のニトロセルロースが含有されていることを特徴とする金属粉含有活性エネルギー線硬化型インクが開示されている。

[0004] しかしながらこの方法においては、インク、塗料のゲル化に至るまでの日数において十分満足のいく結果を得るために、添加するニトロセルロースの量を増加させる必要があり、そのためにインク、塗料の増粘が生じたり、インク膜や塗膜の密着性が低下する傾向があった。またインク、塗料中でのニトロセルロースの均一分散を確保するため、インク、塗料調合時の攪拌時間を延長するあまり、金属フレークにシェアが

かかりすぎることによって、フレーク自身の変形が生じることによるメタリック感の低下を引き起こす恐れもあった。さらに、インク膜、塗膜の経時安定性や金属光沢の低下については単にニトロセルロースの添加量を増やしただけではその改善効果に限界があった。

特許文献1:特開2002-249697号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は上記の課題を解決し、紫外線硬化型の樹脂を用いたUVメタリックインクやUVメタリック塗料のゲル化を防止し、印刷後や成膜後の時間経過によるインク膜や塗膜の金属光沢の低下を防止することが可能なメタリック顔料組成物、ならびにこれを用いたUVメタリックインク組成物またはUVメタリック塗料組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、金属フレークとニトロセルロースとを含有し、該ニトロセルロースが金属フレーク100質量部に対して0.1～12質量部の範囲内で含有されるメタリック顔料組成物に関する。

[0007] 本発明において、金属フレークの表面はりん化合物で表面被覆されていることが好ましい。

[0008] 本発明はまた、金属フレークとニトロセルロースとを含有し、該ニトロセルロースが金属フレーク100質量部に対して0.1～12質量部の範囲内で含有されるメタリック顔料組成物を用いた、UVメタリックインク組成物またはUVメタリック塗料組成物に関する。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、金属フレークを含むメタリック顔料組成物自体にニトロセルロースを含有させることにより、該メタリック顔料組成物をUVメタリックインクやUVメタリック塗料に適用した場合に、メタリック感を損なうことなく経時安定性を維持させることが可能となる。

発明を実施するための最良の形態

[0010] 以下に本発明を詳細に説明するが、本発明は以下に限定されるものではない。

[0011] <メタリック顔料組成物>

本発明のメタリック顔料組成物は、金属フレークとニトロセルロースとを含有することを特徴とする。本発明のメタリック顔料組成物は、好ましくはペースト状として調製される。

[0012] 本発明のメタリック顔料組成物をペースト状として調製する場合、該ペースト中には、金属フレークおよびニトロセルロースのほかに、金属フレークの製造工程で使用する有機溶媒や磨碎助剤、さらにニトロセルロースを溶解し得る溶剤および／または希釈剤が含まれ得る。また、金属フレークの表面を被覆する脂肪酸、りん化合物、脂肪族アミン等が含まれていても良い。

[0013] (金属フレーク)

本発明で用いる金属フレークとは、たとえばアルミニウム、亜鉛、銅、銀、ニッケル、チタン、ステンレスなどの金属を含む材質からなるフレークおよびそれらの合金フレークなどが挙げられる。そして、これらのフレークの中でも、アルミニウムフレーク、銅フレーク、銅と亜鉛の合金からなるブロンズフレークは、金属光沢に優れており、安価な上に比重が比較的小く扱いやすいため、特に好適である。

[0014] 金属フレークの平均粒径は、1～100 μ mの範囲内であることが好ましく、3～60 μ mの範囲内であることがより好ましい。金属フレークの平均粒径が1 μ m以上である場合、メタリック感あるいは光輝感が良好である。また金属フレークの平均粒径が100 μ m以下である場合、金属フレークがインク膜、塗膜の表面に突き出すことを防止でき、該表面の平滑性あるいは鮮映性を低下させる危険性が少ない。

[0015] 金属フレークの平均厚みは、0.01～5 μ mの範囲内であることが好ましく、0.02～2 μ mの範囲内であることがより好ましい。金属フレークの平均厚みが0.01 μ m以上である場合、金属フレークは十分な強度を有するため、製造工程中の加工性が良好である。また金属フレークの平均厚みが5 μ m以下である場合、インク膜や塗膜の平滑性あるいは鮮映性が低下する危険性が少ないと他、製造コストの面でも有利である。

[0016] 金属フレークの平均粒径は、レーザー回折法、マイクロメッシュ法、コールターカウンター法などの公知の粒度分布測定法により測定された粒度分布より体積平均を算出して求められる。また平均厚みについては金属フレークの隠蔽力と密度より算出される。

[0017] 上記の金属フレークは、通常、ボールミルやアライターなどの磨碎メディアを有する磨碎装置を使用して、有機溶媒中で、原料となる金属粉末と磨碎助剤とを湿式磨碎し、金属粉末をフレーク化することにより得られる。該磨碎助剤は、金属フレーク表面の不必要的酸化を抑制し、光沢を改善する効果を有する。磨碎助剤は特に限定されず、従来公知のものを使用可能であるが、たとえば、オレイン酸、ステアリン酸、などの脂肪酸や、脂肪族アミン、脂肪族アミド、脂肪族アルコール、エステル化合物などが好適に使用可能である。

[0018] 該磨碎助剤の添加量は、原料である金属粉末100質量部に対し、0.1～20質量部の範囲内が好ましく、0.5～10質量部の範囲内であればさらに好ましい。磨碎助剤の添加量が0.1質量部以上である場合、金属フレークがメタリック顔料組成物中で凝集し難く、金属フレーク自体の表面光沢が低下する恐れが少ない。また磨碎助剤の添加量が20質量部以下である場合、インクや塗料として使用される際の物性低下が生じ難い。

[0019] 金属粉末と磨碎助剤との磨碎時に用いられる有機溶媒は特に限定されず、従来公知のものを使用可能であるが、たとえば、ミネラルスピリット、ソルベントナフサなどの炭化水素系溶剤や、アルコール系、エーテル系、エステル系の溶剤などが使用できる。一般的には、磨碎時における溶媒の引火性などの安全上の問題を配慮して、高沸点の炭化水素系溶剤が好適に使用される。磨碎後、被磨碎物は粗粉除去のためスクリーンを通過し、その後フィルタープレス等により有機溶媒と金属フレークは固液分離され、金属分が約50～80質量%の金属フレークペーストが得られる。金属フレークペースト中の有機溶媒の含有量は、インク膜、塗膜の高速硬化性を確保するという観点からは可能な限り少ない方が好ましい。

[0020] (ニトロセルロース)
本発明のメタリック顔料組成物において、ニトロセルロースは、金属フレーク100質

量部に対して0.1～12質量部の範囲内で含有されることが好ましく、1.0～8.0質量部の範囲内で含有されることがより好ましい。ニトロセルロースの含有量が0.1質量部以上であれば、メタリック顔料組成物としての経時安定性が良好であるとともに、インク、塗料となった場合の経時安定性も良好である。またニトロセルロースの含有量が12質量部以下であれば、インク膜や塗膜の密着性が維持できるとともに、増粘が防止されることによりインク化や塗料化が容易である。ニトロセルロースは乾燥状態で取り扱うと静電気放電によっても発火爆発する可能性を持っているため、溶剤や希釈剤に溶解した状態で使用することが好ましい。また、メタリック顔料ペーストへの均一な分散を図るためにも、ニトロセルロースは溶剤や希釈剤に溶解した形で使用するのが好ましい。

[0021] ニトロセルロースを溶解させるための溶剤としては、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、乳酸エチルなどのエステル類、アセトン、エチルメチルケトン、イソブチルメチルケトン、ジアセトンアルコール、シクロヘキサンなどのケトン類、セロソルブ、ブチルセロソルブなどのエーテル類、メチルアルコール、エチルアルコール、ブチルアルコールなどのアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレン、ソルベントナフサなどの石油類等が使用できる、また希釈剤としては、フタル酸化合物や、低粘度でニトロセルロースの溶解力を持つモノマー成分等が使用できる。

[0022] フタル酸化合物としては、フタル酸モノメチルエステル、フタル酸モノエチルエステル、フタル酸モノフェニルエステル、フタル酸モノベンジルエステル、フタル酸モノシクロヘキシルエステル、フタル酸ジメチルエステル、フタル酸ジエチルエステル、フタル酸メチルエチルエステル、フタル酸ジブチルエステル、フタル酸ジオクチルエステル、フタル酸ジヘキサデシルエステル、フタル酸ジシクロヘキシルエステル、フタル酸ジフェニルエステル、フタル酸ジ- α -ナフチルエステル、フタル酸ジベンジルエステルなどが挙げられ、モノマー成分としては、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート、テトラヒドロフルフリールアクリレート、テトラヒドロフルフリール誘導体のアクリレートなどの単官能モノマー、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタ

ンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ヒドロキシビバリン酸エステルネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレンジコールジアクリレートなどの二官能モノマー、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどの三官能モノマーが挙げられる。

[0023] 希釀剤としてフタル酸化合物を添加した場合、インク膜や塗膜の密着性を向上させる効果も付与される。

[0024] 溶剤または希釀剤の配合比および配合量は所望のインク特性や塗料特性により変更され得るが、ニトロセルロースを溶解させる溶剤または希釀剤のほとんどは、少量でもメタリック顔料ペーストの経時安定性を低下させる傾向があり、添加するニトロセルロースの量が少ない時には特にその傾向が現れ易い。本発明においては、インクまたは塗料の調製時にニトロセルロースを添加するのではなく、メタリック顔料組成物中にニトロセルロースを含有させるため、ニトロセルロースの溶剤および／または希釀剤はメタリック顔料組成物中に長期にわたって存在することとなる。よって特にニトロセルロースの添加量が少ない場合の溶剤または希釀剤の量は、メタリック顔料組成物の経時安定性とインク膜、塗膜の高速硬化性の観点から、可能な限り少ない方が好ましい。

[0025] ニトロセルロースは、工業製品で平均重合度が30～150、窒素量が10. 7～12. 2% (窒素原子の質量%) のものが好ましく、平均重合度が35～55、窒素量が11. 4～12. 2% のものがさらに好ましい。平均重合度が150より大きい場合または窒素量が12. 2%より大きい場合には希釀剤に溶解し難い傾向があり、逆に平均重合度が30未満である場合または窒素量が10. 7%未満である場合には経時安定性が低下する傾向がある。また、ニトロセルロースは、Hercules Powder Co. の粘度表示法で1／4秒以下の種類のもの、特に1／10秒以下の低粘度型のものが好ましい。1／4秒以上のものは希釀剤に溶解し難い傾向がある。以下にニトロセルロースの粘度測定法について説明する。

[0026] —Hercules Powder Co. の粘度測定法—

ニトロセルロース12.2wt%、95%エタノール22.0wt%、99%酢酸エチル17.5wt%、ベンゼン48.3wt%、の混合溶液を、内径1インチ、長さ14インチの管に入れ、25°Cで、5/16インチの鋼球が管の中央部における10インチの距離を通過する時間を測る。

[0027] (表面処理剤)

本発明に使用される金属フレークの表面には、前記の如く、一般的に磨碎時に添加する磨碎助剤が吸着しているが、磨碎助剤以外にさらに脂肪酸、りん化合物、脂肪族アミン等を吸着させる表面処理を施した場合、メタリック顔料組成物の経時安定性を向上させることが可能であり、またインク膜、塗膜の色調の改善にも寄与するため好ましい。特にりん化合物を用いた場合、経時安定性の向上効果および色調の改善効果が強い。表面処理剤として使用する脂肪酸、りん化合物、脂肪族アミン等の含有量は、金属フレーク100質量部に対し、0.01～10質量部の範囲内とされが好ましい。表面処理剤の含有量が0.01質量部以上である場合は表面処理の効果が十分得られ、10質量部以下である場合はインク膜や塗膜の密着性や硬化性が低下する危険性が少ない。

[0028] 脂肪酸の代表的な例としては、ドデシル(ラウリル)酸、テトラデシル(ミリストル)酸、ヘキサデシル(パルミチル)酸、オクタデシル(ステアリル)酸、エイコシル(アラキル)酸、ドコシル(ベヘル)酸、オレイル酸等の高級脂肪酸類が挙げられる。

[0029] りん化合物としては、正リン酸等の無機リン酸や、ステアリルアシッドホスフェート、ミリストルアシッドホスフェート、パルミチルアシッドホスフェート、ラウリルアシッドホスフェート、ポリオキシエチレン、アルキルフェニルエーテルアシッドホスフェート、n-デシルアシッドホスフェート、2-エチルヘキシルアシッドホスフェート、オレイルアシッドホスフェート、ヘキシルアシッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、エチレングリコールアシッドホスフェート、モノ(2-アクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート、モノ(2-メタクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート、2-アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、(2-ヒドロキシエチル)メタクリレートアシッドホスフェート等の有機リン化合物が使用できる。

[0030] 脂肪族アミンとしては、ドデシルアミン、テトラデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オ

クタデシルアミン、オレイルアミン等、一般式 $C_nH_{2n+1}-NH_2$ あるいは $C_nH_{2n-1}-NH_2$ で示されるものが使用できる。ここでnは12～22の範囲内が適当である。

[0031] <メタリック顔料組成物の製造方法>

本発明のメタリック顔料組成物は、ニーダーミキサー、2軸スクリュー型混練機、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサーなどの高速ミキサー、ブレンダー等を用いて、金属フレークにニトロセルロースを混練することにより作製できる。

[0032] この際、前述のように、ニトロセルロースは予め溶剤や希釈剤に溶解した形で使用することが好ましい。また、金属フレークも、前記の如く金属分が約50～80質量%のペースト状で使用することが好ましい。この金属フレークペーストには、金属フレークの表面を被覆するための脂肪酸、りん化合物、脂肪族アミン等の表面処理剤を、ニトロセルロースとの混練前に、同じく高速ミキサー、ブレンダーなどを用いて予め混練添加しておくのが好ましいが、ニトロセルロースの混練添加と同時に該表面処理剤の添加を行っても良い。混練時の温度は室温以上50℃以下が好ましく、混練時間は10～60分が好ましい。混練時の温度が室温以上50℃以下の範囲内であれば、ニトロセルロースの希釈剤として添加されたモノマー成分の粘度が上がり過ぎることなくミキシングが良好に行なわれ、かつ該モノマー成分の反応が始まってしまう危険性が少ない。また、混練時間が10分以上であれば混練が十分均一に行なわれて処理ムラが生じ難く、60分以下であれば金属フレークが変形され色調が損なわれる危険性が少ない。

[0033] <UVメタリックインク組成物またはUVメタリック塗料組成物>

本発明のメタリック顔料組成物は、紫外線硬化型樹脂を用いたUVメタリックインク組成物またはUVメタリック塗料組成物に対して適用される。UVメタリックインク組成物またはUVメタリック塗料組成物には、本発明のメタリック顔料組成物を、金属フレーク量が0.1～30質量%の範囲内となるように配合することが好ましい。該金属フレーク量が0.1質量%以上である場合は十分な装飾(メタリック)効果が得られ、30質量%以下である場合はUVメタリックインク組成物またはUVメタリック塗料組成物の物性、耐候性、耐食性、機械強度等に悪影響を及ぼす危険性が少ない。

[0034] UVメタリックインク組成物やUVメタリック塗料組成物のバインダー樹脂として用い

られる紫外線硬化型樹脂は、反応性モノマーおよび反応性オリゴマーを必須に含有するが、ポリマーが含有されても良い。また溶剤は必要としないが少量であれば含有しても良い。

- [0035] 反応性モノマーとしては、ニトロセルロースの希釀剤として上述した単官能、二官能および三官能モノマー等が使用できる。反応性オリゴマーとしては、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエーテルアクリレート等が使用できる。
- [0036] UVメタリックインク組成物またはUVメタリック塗料組成物には、必要に応じて、キナクリドンレッド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、イソインドリノンイエロー、カーボンブラック、ペリレン、アゾレーキ等の有機顔料、酸化鉄、酸化チタン、コバルトブルー、亜鉛華、群青、酸化クロム、マイカ、黄鉛等の無機顔料、増粘剤、静電気除去剤、分散剤、酸化防止剤、艶だし剤、界面活性剤、合成保存剤、潤滑剤、フィラー(強化剤)、ワックス等を必要に応じて添加してもよい。
- [0037] UVメタリックインクの印刷方法としては公知のインク印刷方法が採用でき、たとえばグラビア印刷等の凹版印刷、オフセット印刷(転写印刷)、スクリーン印刷、その他の凸版印刷、平版印刷等が挙げられる。
- [0038] UVメタリック塗料を塗膜にする方法としては、刷毛塗り法、スプレー法の他、ドクターブレード・ロールコーティング・バーコーターで塗布する方法等が採用できる。
- [0039] <作用>
ニトロセルロースを予め含有させた本発明のメタリック顔料組成物を用いて調製されるUVメタリックインクまたはUVメタリック塗料は、UVメタリックインクまたはUVメタリック塗料の調合時にニトロセルロースを直接添加するものに比べて、経時安定性や色調に優れる。その理由は明らかではないが、インクまたは塗料の調合時に直接添加する場合、添加したニトロセルロースの多くはインク中または塗料中に成分としては存在しているものの、金属フレークへの有効吸着量が少ないので、金属フレークペーストにニトロセルロースを添加した場合は、金属フレーク表面へのニトロセルロースの吸着量が増加することが理由の1つとして考えられる。また、吸着したニトロセルロースがインクあるいは塗料の作製時に紫外線硬化型樹脂中へ容易に溶解しないこと

も理由の1つとして考えられる。

[0040] 一方、金属フレーク表面に脂肪酸、りん化合物、脂肪族アミン等の表面処理剤を吸着させる表面処理を施した場合、メタリック顔料組成物の経時安定性やインク膜、塗膜の色調の改善をもたらす理由は、金属フレーク表面に上記の表面処理剤の保護皮膜が形成され、金属フレーク同士の凝集が抑制されるためと推察できる。

[0041] <実施例>

以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお実施例および比較例における「部」は「質量部」を意味する。

[0042] (実施例1)

アルミニウムペースト0230M(東洋アルミニウム(株)製)のアルミニウム金属100部に対して、表面処理剤としてブチルアシッドホスフェート2部を添加し、ニーダーミキサーにて30分間ミキシングを行い、表面処理アルミニウムペーストを作製した。得られた表面処理アルミニウムペーストのアルミニウム金属100部に対して、ニトロセルロース10部をアクリル酸-2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル90部に溶解した溶液をニトロセルロース含有率が3部となるように配合し、ニーダーミキサーで30分間ミキシングしてアルミニウム顔料組成物(金属分55wt%)を作製した。得られたアルミニウム顔料組成物の経時安定性を後述の方法で評価した。結果を表1に示す。

[0043] (実施例2)

ニトロセルロース10部をアクリル酸-2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル90部に溶解した溶液を、アルミニウムペースト0230M(東洋アルミニウム(株)製)のアルミニウム金属100部に対してニトロセルロース含有率が3部となるように配合し、ニーダーミキサーで30分間ミキシングしてアルミニウム顔料組成物(金属分55wt%)を作製した。得られたアルミニウム顔料組成物の経時安定性を後述の方法で評価した。結果を表1に示す。

[0044] (実施例3)

ニトロセルロース10部をアクリル酸-2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル90部に溶解した溶液を、アルミニウムペースト0230M(東洋アルミニウム(株)製)のアルミニウム金属100部に対してニトロセルロース含有率が0.5部となるように配合し、ニーダーミキサーで30分間ミキシングしてアルミニウム顔料組成物(金属分55wt%)を作製した。得られたアルミニウム顔料組成物の経時安定性を後述の方法で評価した。結果を表1に示す。

ダーミキサーで30分間ミキシングしてアルミニウム顔料組成物(金属分65wt%)を作製した。得られたアルミニウム顔料組成物の経時安定性を後述の方法で評価した。結果を表1に示す。

[0045] (実施例4)

実施例1のアルミニウム顔料組成物を用いて下記の配合でシルバーインクを配合し、経時安定性および表面光沢保持率につき後述の方法で評価した。結果を表1に示す。

(配合)

30部 実施例1で作製したアルミニウム顔料組成物、
40部 ロジン変成ウレタンアクリレート、
20部 トリメチロールプロパントリアクリレート、
10部 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、
0.05部 トリフェニルリン、
0.05部 ハイドロキノンモノメチルエーテル。

[0046] (実施例5)

実施例2のアルミニウム顔料組成物を用いた他は実施例4と同じ配合でシルバーインクを配合し、経時安定性および表面光沢保持率につき後述の方法で評価した。結果を表1に示す。

[0047] (実施例6)

実施例1のアルミニウム顔料組成物を用いて下記の配合でシルバー塗料を配合し、経時安定性および表面光沢保持率につき後述の方法で評価した。結果を表1に示す。

(配合)

18部 実施例1で作製したアルミニウム顔料組成物、
20部 ロジン変成ウレタンアクリレート、
65部 トリメチロールプロパントリアクリレート、
10部 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、
0.05部 トリフェニルリン、

0.05部 ハイドロキノンモノメチルエーテル。

[0048] (実施例7)

実施例3のアルミニウム顔料組成物を用いて下記の配合でシルバーインクを配合し、経時安定性および表面光沢保持率につき後述の方法で評価した。結果を表1に示す。

(配合)

25部 実施例3で作製したアルミニウム顔料組成物、

40部 ロジン変成ウレタンアクリレート、

20部 トリメチロールプロパントリアクリレート、

10部 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、

0.05部 トリフェニルリン、

0.05部 ハイドロキノンモノメチルエーテル。

[0049] (比較例1)

ニトロセルロース20部をアクリル酸-2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル80部に溶解した溶液を、アルミニウムペースト0230M(東洋アルミニウム(株)製)のアルミニウム金属100部に対してニトロセルロース含有率が15部となるように配合し、ニーダーミキサーで30分間ミキシングしてアルミニウム顔料組成物(金属分47wt%)を作製した。得られたアルミニウム顔料組成物の経時安定性を後述の方法で評価した。結果を表1に示す。

[0050] (比較例2)

比較例1のアルミニウム顔料組成物を用いて下記の配合でシルバーインクを配合し、経時安定性および表面光沢保持率につき後述の方法で評価した。結果を表1に示す。

(配合)

35部 比較例1で作製したアルミニウム顔料組成物、

40部 ロジン変成ウレタンアクリレート、

20部 トリメチロールプロパントリアクリレート、

10部 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、

0.05部 トリフェニルリン、
0.05部 ハイドロキノンモノメチルエーテル。

[0051] (比較例3)

アルミニウム顔料組成物として、アルミニウムペースト0230M(東洋アルミニウム(株)製)を用い、経時安定性を後述の方法で評価した。結果を表1に示す。

[0052] (比較例4)

比較例3のアルミニウム顔料組成物を用いて下記の配合でシルバー塗料を配合し、経時安定性および表面光沢保持率につき後述の方法で評価した。結果を表1に示す。

(配合)

25部 アルミニウムペースト(金属分:66wt%)、
40部 ロジン変成ウレタンアクリレート、
20部 トリメチロールプロパントリアクリレート、
5部 アクリル酸-2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル、
10部 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、
0.05部 トリフェニルリン、
0.05部 ハイドロキノンモノメチルエーテル。

[0053] (比較例5)

アルミニウムペースト0230M(東洋アルミニウム(株)製)を用いて下記の配合でシルバーアイントを配合し、経時安定性および表面光沢保持率につき後述の方法で評価した。結果を表1に示す。

(配合)

25部 アルミニウムペースト(金属分:66wt%)、
40部 ロジン変成ウレタンアクリレート、
20部 トリメチロールプロパントリアクリレート、
5部 ニトロセルロース10部をアクリル酸-2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル90部に溶解した溶液、
10部 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、

- 0.05部 トリフェニルリン、
- 0.05部 ハイドロキノンモノメチルエーテル。

[0054] (比較例6)

アルミニウムペースト0230M(東洋アルミニウム(株)製)を用いて下記の配合でシルバー塗料を配合し、経時安定性および表面光沢保持率につき後述の方法で評価した。結果を表1に示す。

(配合)

- 15部 アルミニウムペースト(金属分:66wt%)、
- 20部 ロジン変成ウレタンアクリレート、
- 65部 トリメチロールプロパントリアクリレート、
- 3部 ニトロセルロース10部をアクリル酸-2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル90部に溶解した溶液、
- 10部 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、
- 0.05部 トリフェニルリン、
- 0.05部 ハイドロキノンモノメチルエーテル。

[0055] <評価項目および評価方法>

上記実施例、比較例のアルミニウム顔料組成物、アルミニウム含有シルバーインクおよびシルバー塗料、さらに該インクおよび該塗料から得られるインク膜、塗膜を作製し、以下の項目について調査した。

[0056] 評価方法1-1: (アルミニウム顔料組成物の経時安定性)

上記実施例、比較例にて作製したアルミニウム顔料組成物の性状の変化を目視で観察し、以下の基準で評価した。

A:半年経過で変化なし。

B:2ヶ月経過で変化なし。

C:1ヶ月以内に凝集。

[0057] 評価方法1-2: (シルバーインクおよびシルバー塗料の経時安定性)

上記実施例、比較例にて作製したシルバーインクおよびシルバー塗料を50°Cの恒温槽に保持し、その性状の変化を目視で観察し、以下の基準で評価した。

A:60日経過で変化なし。

B:30日経過で変化なし。

C:15日経過で変化なし。

D:7日以内にゲル化。

[0058] **評価方法2-1: (インク膜の表面光沢)**

上記実施例、比較例にて作製したシルバーインクをRIテスター(東洋精機製:インク供給条件は3分割ロールで0.3cc)にて塗布し、UV照射機(アイグラフィック社製:メタルハライドランプ使用80W/cm)にて乾燥固化してインク膜を形成した。そのインク膜を塗布直後および3ヶ月間常温にて放置した後、その表面光沢を反射率計(試験機名:村上色彩(株)製 積分球式全反射率計 RM-5)にて測定し、その変化(保持率)を観察した。

保持率(%) = (3ヶ月後の反射率) / (直後の反射率) × 100

評価方法2-2: (塗膜の表面光沢)

上記実施例、比較例にて作製したシルバー塗料をエアースプレーにて塗布し、UV照射機にて乾燥固化して塗膜を形成した。その塗膜を塗布直後および3ヶ月間常温にて放置した後、その表面光沢を反射率計(試験機名:村上色彩(株)製 積分球式全反射率計 RM-5)にて測定し、その変化を観察した。

保持率(%) = (3ヶ月後の反射率) / (直後の反射率) × 100

[0059] **[表1]**

				参考	
		アルミニウム 100質量部に 対するNC量 (質量部)	アルミニウム 顔料組成物の 経時安定性	シリバーアイク シリバーアイクおよび シリバーアイク塗料の 経時安定性	インク膜または塗膜の 表面光沢保持率
実施例 1	3	A	-	-	金属フレークにNC添加
実施例 2	3	B	-	-	金属フレークにNC添加
実施例 3	0.5	B	-	-	金属フレークにNC添加
実施例 4	3	-	A	95%以上	実施例 1 の顔料を用いたインク
実施例 5	3	-	A	95%以上	実施例 2 の顔料を用いたインク
実施例 6	3	-	A	95%以上	実施例 1 の顔料を用いた塗料
実施例 7	0.5	-	B	90%以上	実施例 3 の顔料を用いたインク
比較例 1	15	A	-	-	金属フレークにNC上限以上添加
比較例 2	15	-	A	印刷できず	比較例 1 の顔料を用いたインク
比較例 3	0	A	-	-	NC添加せず
比較例 4	0	-	D	80%以下	比較例 3 の顔料を用いたインク
比較例 5	3	-	C	90%以上	インクにNC添加
比較例 6	3	-	C	90%以上	塗料にNC添加

[0060] <評価結果>

表1から明らかなように、インク作製時にニトロセルロース(NC)を添加した比較例5は、ニトロセルロース無添加品(比較例4)と比べてインクの経時安定性において一定の効果は見られたが、比較例5と比べて金属フレークにニトロセルロースを添加した

実施例5においてはインクの経時安定性がさらに向上し、同時にインク膜の表面光沢にも改善が見られた。

- [0061] ニトロセルロース添加前にリン化合物で金属フレークを表面処理した実施例1では、アルミニウム顔料組成物の経時安定性に改善が見られた。また該アルミニウム顔料組成物を用いた実施例4のインクの経時安定性およびインク膜の表面光沢にはいずれも改善が見られた。
- [0062] 実施例6は比較例6よりも塗料の経時安定性および塗膜の表面光沢保持率が良好であることから、アルミニウム顔料組成物へのニトロセルロース添加の効果は、インクのみならず塗料においても明らかである。
- [0063] 今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内のすべての変更が含まれることが意図される。

産業上の利用可能性

- [0064] 本発明のメタリック顔料組成物は、特にUVメタリックインクまたはUVメタリック塗料に対して好ましく適用され、該UVメタリックインクまたは該UVメタリック塗料のメタリック感を損なうことなく経時安定性を良好に維持することが可能である。

請求の範囲

- [1] 金属フレークとニトロセルロースとを含有し、前記ニトロセルロースが前記金属フレーク100質量部に対し0.1～12質量部の範囲内で含有されるメタリック顔料組成物
- 。
- [2] 前記金属フレークの表面がりん化合物で表面被覆されてなる、請求項1に記載のメタリック顔料組成物。
- [3] 請求項1または2に記載のメタリック顔料組成物を用いたUVメタリックインク組成物
- 。
- [4] 請求項1または2に記載のメタリック顔料組成物を用いたUVメタリック塗料組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/001743

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09C1/62, 3/10, C09D11/02, 4/02, 7/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09C1/62, 3/10, C09D11/02, 4/02, 7/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-268402 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 25 September, 2003 (25.09.03), Claims; Par. Nos. [0039] to [0041] (Family: none)	1-4
X	JP 2003-82290 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 19 March, 2003 (19.03.03), Claims; Par. Nos. [0015] to [0021] (Family: none)	1-4
X	JP 2002-226780 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 14 August, 2002 (14.08.02), Claims; Par. No. [0011] (Family: none)	1-4

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 March, 2005 (01.03.05)

Date of mailing of the international search report
15 March, 2005 (15.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001743

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-196675 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 12 July, 2002 (12.07.02), Claims; Par. No. [0011] (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl' C09C1/62, 3/10, C09D11/02, 4/02, 7/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl' C09C1/62, 3/10, C09D11/02, 4/02, 7/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2005年
 日本国登録実用新案公報 1994-2005年
 日本国実用新案登録公報 1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-268402 A (信越化学工業株式会社) 2003.09.25 特許請求の範囲 【0039】 - 【0041】 (ファミリーなし)	1-4
X	JP 2003-82290 A (日本ペイント株式会社) 2003.03.19 特許請求の範囲 【0015】 - 【0021】 (ファミリーなし)	1-4
X	JP 2002-226780 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2002.08.14 特許請求の範囲 【0011】 (ファミリーなし)	1-4

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.03.2005

国際調査報告の発送日

15.3.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 泰之

4V 8720

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	JP 2002-196675 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2002.07.12 特許請求の範囲 【0011】(ファミリーなし)	1-4